

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-245663

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
B41M 5/26  
// G11B 7/0045

(21)Application number : 2001-041010

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.2001

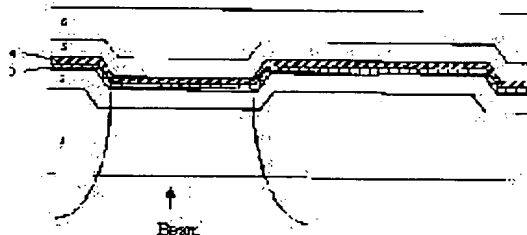
(72)Inventor : ITO KAZUNORI  
HARIGAI MASATO  
SHIBAKUCHI TAKASHI  
YUZURIHARA HAJIME  
SUZUKI EIKO  
ONAKI NOBUAKI  
TASHIRO HIROKO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase transition type optical recording medium capable of high density recording of capacity equivalent to or larger than that of a DVD-ROM, having satisfactory overwriting characteristics at high recording linear speed twice as fast as the speed of the DVD-ROM or more (about 7 m/s or more), to put it concretely, at high recording linear speed in 3.0 m/s-20 m/s range and showing satisfactory reliability even when it is preserved under high temperature condition.

SOLUTION: The optical recording medium for recording information having a phase transition optical recording layer having a compositional formula of  $XaSb_xTe_y$  containing Sb and Te as indispensable elements and formed by combining and adding at least one element X to SbTe is characterized in that the reflectance by the CW irradiation of a laser beam is transferred from a high level to a low level in the range of  $\geq 8$  m/s linear speed and  $\leq 30$  m/s linear speed and the information can be recorded in the range of  $\geq 1.2$  m/s linear speed and  $\leq 30$  m/s linear speed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-245663

(P2002-245663A)

(43) 公開日 平成14年 8 月30日 (2002. 8. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 1 1	G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
	5 2 2		5 2 2 A 5 D 0 2 9
B 4 1 M 5/26		7/0045	Z 5 D 0 9 0
// G 1 1 B 7/0045		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-41010 (P2001-41010)

(22) 出願日 平成13年 2 月16日 (2001. 2. 16)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 伊藤 和典

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 針谷 眞人

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 芝口 孝

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

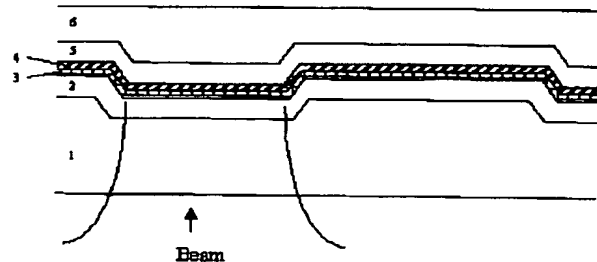
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、DVD-ROM と同容量以上の高密度記録が可能で、さらにこの 2 倍速以上 (約 7m/s 以上) の記録線速度をカバーできる、具体的には 3.0m/s から 20m/s の範囲の高記録線速度でのオーバーライト特性が良好であり、かつ高温環境下で保存した場合でも十分な信頼性を示す相変化型光記録媒体を提供する。

【解決手段】 Sb, Te を必須元素とし、SbTe に対して少なくとも 1 種類以上の元素 X を組み合わせて添加してなる  $XaSbxTey$  の組成式の相変化光記録層を有する情報の記録を行う光記録媒体であって、さらにレーザー光の CW 照射により反射率がハイレベルからローレベルに転移する線速範囲が 8m/s 以上 30m/s 以下の範囲であることを特徴とし、その記録可能な線速範囲は 1.2m/s 以上 30m/s 以下である光記録媒体を主たる構成にしたこと。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Sb、Te を必須元素とし、SbTe に対して少なくとも 1 種類以上の元素 X を組み合わせて添加してなる X、Sb、Te の組成式の相変化光記録層を有し、記録層がレーザー光の照射により結晶相からアモルファス相へ変化することにより情報の記録を行う光記録媒体であって、当該媒体は、レーザー光の CW 照射により反射率がハイレベルからローレベルに転移する線速範囲が 8m/s 以上 30m/s 以下の範囲であり、記録可能な線速範囲は 1.2m/s 以上 30m/s 以下であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 Sb と Te の組成比  $x/(x+y)$  が原子比で 0.50-0.90 であることを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 3】 上記添加元素の含有量 a は (Sb+Te) に対して原子比で 0.15 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 項に記載の光記録媒体。

【請求項 4】 X が Ag、Au、Cu、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、Bi、La、Ce、Gd、Tb、のうちから選ばれる 1 元素あるいは複数の組み合わせによることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 5】 X として複数の元素を採用する場合に、少なくとも 1 つを N とすることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の記録媒体において、レーザー光の CW 照射により反射率がハイレベルからローレベルに転移する線速範囲を光記録媒体の読み取り装置の最高線速の 1 倍から 1.5 倍の範囲に設定されることを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体に関し、さらに詳しくは、光ビームを照射することにより記録層材料に光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、かつ書換えが可能な相変化光記録媒体に関するものであり、現在市販されている DVD-ROM の線速の 2 倍以上の記録線速に対応しうる光記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の技術として、高線速、高密度記録に対応する書き換え可能な光ディスクには、一般に  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の化合物組成近傍の記録材料を用いるものと、AgInSbTe で示される SbTe 共晶組成を主成分とする記録材料が用いるものがあるが、高密度記録への対応性とオーバーライト時の良好な消去特性により、すでに商品化され、普及が進んでいる CD-RW には後者の材料が用いられている。

【0003】 特開平 1-303643 号公報には、Sb と Te を主成分とした記録材料が開示され、AgInSbTe 系の記録材料について、SbTe 共晶組成を主成分とする記録材料

として Sb-Te 中の Te の含有量が 10at% から 30at% の時に、良好なオーバーライト特性を示す事が開示されている。Sb-Te の組成比により高記録線速可能な領域があることを実験により確かめているが、Sb-Te のみでは一般に結晶化温度が低く、高温高湿度の条件では記録マークが結晶化し、マークが消失するおそれがある。

【0004】 本発明者等は、これを防止する為、少量の Ag や In を代表とし、種々の元素を添加することによって、高線速記録領域においても記録感度が高く、3.0m/s から 20m/s の範囲の速度でのオーバーライト繰り返し特性と高温環境下でも十分な信頼性を示す保存特性の良好な記録媒体を実現できる AgInSbTe 相変化型光記録媒体を得ている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、DVD-ROM と同容量以上の高密度記録が可能で、さらにこの 2 倍以上 (約 7m/s 以上) の記録線速度をカバーできる、具体的には 3.0m/s から 20m/s の範囲の高記録線速度でのオーバーライト特性が良好であり、かつ高温環境下で保存した場合でも十分な信頼性を示す相変化型光記録媒体を提供する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記課題は、下記的手段により達成される。本発明によれば、請求項 1 では Sb と Te を必須元素とし、SbTe に対して少なくとも 1 種類以上の元素 X を添加してなる  $\text{XaSb}_x\text{Te}_y$  の組成式の相変化光記録層を有し、記録層がレーザー光の照射により結晶相からアモルファス相へ変化することにより情報の記録を行う光記録媒体であって、さらにレーザー光の CW 照射により反射率がハイレベルからローレベルに転移する線速範囲が 8m/s 以上 30m/s 以下の範囲であること、その記録可能な線速範囲は 1.2m/s 以上 30m/s 以下であることを主要な特徴とする。

【0007】 第 2 に、請求項 1 に記載の光記録媒体において、 $\text{XaSb}_x\text{Te}_y$  の Sb 及び Te の組成比  $x/(x+y)$  が原子比で 0.50-0.90 であることを特徴とする。

【0008】 第 3 に、請求項 1 ~ 2 に記載の光記録媒体において、上記添加元素の含有量 a は (Sb+Te) に対して原子比で 0.15 以下であることを特徴とする。

【0009】 第 4 に、請求項 1 ~ 3 に記載の光記録媒体において、X が Ag、Au、Cu、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、Bi、La、Ce、Gd、Tb、のうちから選ばれる 1 元素あるいは複数の組み合わせによることを特徴とする。

【0010】 第 5 に、請求項 1 ~ 4 に記載の光記録媒体において、上記添加元素を 2 種以上添加する場合、添加元素のうち N を添加の必須元素とすることを特徴とする。

【0011】 第 6 に、請求項 1 ~ 5 に記載の光記録媒体における記録媒体のレーザー光の CW 照射により反射率が

ハイレベルからローレベルに転移する線速範囲は請求項1に記載の線速範囲であり、さらに請求項4に記載の元素の組み合わせによる、使用される最高線速の1倍から1.5倍の範囲にあることを特徴とする。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について実施例を上げて説明する。光記録媒体に用いられる相変化記録材料の特徴としてレーザー光のCW照射により媒体の反射率がハイレベルからローレベルに転移する線速（以下、転移線速と呼ぶ）範囲が存在し、その速度範囲は相変化光記録層の元素Xの種類及びその組成比により変化することが実験により確かめられた。これらの材料の記録特性を評価した結果、この転移線速以下の記録線速領域においては、記録方法を従来と大きく変更することなしに、良好な特性が得られることもわかった。

【0013】SbTe光記録媒体へのレーザー光のCW照射による反射率変化を図1に示す。反射率の低下が起こる線速範囲については、レーザー光のパワー密度による依存性があるため、絶対的な数値ではない。しかし、少なくとも、その記録システムに用いられる光学系において、測定することにより、その系においては基準量となるため、この数値をもとに、光ディスクの記録線速領域の設計基準とすることができる。

【0014】図2には、 $\text{XaSb}_x\text{Te}_y$ の組成式の相変化光記録材料において、それぞれ5%のAg、Ge、Sn、In元素を単独で、Te含有量25%のSbTeに添加した場合の反射率変化を示す。

【0015】添加元素の特性により反射率が低下する転移線速範囲は、遅い領域にシフトさせるものと速い領域へシフトするものが存在する。Ag、Au、Cu、Zn、Ga、Ge、N、などは転移線速を遅くし、Pb、In、La、Ce、Gd、Tbなどは、転移線速を速くする元素のグループである。またあまり転移線速を変えないものとしてはBi、B、Sn、Si、B、Al、P、などがあげられる。

【0016】この結果から、SbTeの組成比及び各添加元素の含有量及び組み合わせにより転移線速範囲は自由に設定可能であり、特に8m/s以上25m/s以下の範囲の転移線速範囲を持つ材料は高線速記録が可能となるのである。

【0017】また、ある転移速度の材料を用いて光記録媒体を製造する場合、その光記録媒体の記録特性は転移速度より遅い（線速範囲は使用される最高線速の1倍から1.5倍の範囲にあること）、望ましくは1.5m/s以下の線速範囲において記録を行うことによって良好な記録特性が得られることも実験により確かめられた。この結果を図3に示す。8m/s以上30m/sの転移線速を有する記録材料を用いた光ディスクの場合、記録可能な線速範囲は1.2m/s以上30m/s以下である光記録媒体が得られる。

【0018】以上のように調整された組成の $\text{XSbTe}$ においては、転移線速のみが合っていれば良いだけではな

く、良好な記録特性特にオーバーライト特性を得るためには、 $\text{XaSb}_x\text{Te}_y$ のSb及びTeの組成比  $x/(x+y)$  が原子比で0.50-0.90であることが必要である。

【0019】ちなみに、主成分であるSbTeのオーバーライト特性については、図4に示す。これは、Xと化合し化学量論比となるSbおよびTeを差し引いた残りのSb/(Te+Sb)比 $r$ によるオーバーライト特性と同等と考えられ、Sb/(Te+Sb)比 $r$ が0.75近傍の条件において良好なオーバーライト特性が得られることがわかった。 $\text{XaSb}_x\text{Te}_y$ のSb及びTeの組成比  $x/(x+y)$  が原子比で0.50-0.90の場合、残余Sb/(Te+Sb)比 $r$ が0.75近傍に設計可能となる。

【0020】さらに、光ディスクにおいては、ジッタの低減および信頼性の確保の観点から転移線速を遅くするAg、およびGe、Nなどを必須元素として添加する必要がある。特にN元素の添加は、効果が顕著である。

【0021】しかしながら、高線速対応の光ディスクに関しては転移線速を速くする必要があるため、Ag、およびGe、Nなどに対し、Inなどの線速を速くする元素もあわせて添加する必要がある。ただし、過剰なInの添加については再生光安定性が問題となることも実験により確認されている。結果は表1に示すとおりである。

【0022】結果より、添加元素の含有量  $a$ は(Sb+Te)に対して原子比で0.15以下であること、とくに望ましくはInなどの転移線速を速くする元素は10%以下とすることによって、信頼性のある光記録媒体が実現できる。

【0023】記録層以外の処方は以下のとおりである。光記録媒体の層構成は図5に示す。上部保護層および下部保護層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法等により形成できる。また、その膜厚はその機能、即ち、耐熱層、多重干渉層としての機能によっても異なるが、下部保護層は50nmから110nmあるいは170nmから230nm、がよい。50nm以下では記録層を基板の影響から保護する機能が働かなくなり、300nm以上では界面剥離を生じ易くなる。また、上部保護層は10~35nmとするのがよい。10nm以下では記録感度が悪くなり、35nm以上では熱がこもりすぎてしまう。

【0024】本発明の記録層は一般的にはスパッタ法により膜形成が行われ、その膜厚は10~30nmがよい。10nmより薄い光吸収能が低下し記録層としての機能を失う。また、30nmを超えると記録感度が悪くなる。

【0025】反射放熱層は各種金属が使用可能であるが、特にAl-Ti、Al-Ni、Al-Mn、Al-Cr、Al-Zr、Al-Si等のAl合金やAg-Pd等のAg合金が望ましい。これらの層は真空蒸着法、スパッタリング法、電子ビーム法等により形成され、その膜厚は20~300nmがよい。20nm以下では放熱効果が得られない。また、300nm以上では界面剥離を生じ易くなる。

【0026】案内溝を有するポリカーボネイト基板1上

に、スパッタリング法によりZnS-SiO<sub>2</sub>を含有する下部保護層2、この第1保護層上のXSbTe記録層3、この記録層上のZnS-SiO<sub>2</sub>を含有する上部保護層4、この上部保護層上のAl-Ti反射放熱層5を製膜し、この反射放熱層上にスピコートにより塗布されたUV硬化樹脂を有する環境保護層6が積層されている。各層の製膜条件は、ZnS-SiO<sub>2</sub>膜：投入電力3kW、Arガス圧力(製膜室気圧)2E-3Torr、AgInSbTe膜：投入電力1kW、Arガス圧力(製膜室気圧)2E-3Torr、ZnS-SiO<sub>2</sub>膜：投入電力3kW、Arガス圧力(製膜室気圧)2E-3Torr、Al膜：投入電力9kW、Arガス圧力(製膜室気圧)2mTorrとした。

【0027】表1は、本発明の光記録媒体の記録線速8m/sでの繰り返し記録回数を比較例とともに調べたものである。繰り返し記録回数は、ウインドウ幅Twで規格化したジッタの値σ/Twが規格値を満足する最大回数で判定したものである。トラックピッチは0.74μmである。

【0028】(実施例)次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。ただし本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 【0029】実施例1

表1に記載の組成の記録層を20nm、第1の誘電体層を70nm、第2の誘電体層を20nm反射層を140nmとしてポリカ\*

	組成 比						転移線速 m/s	Te/(Sb+Te)r	記録線速	再生光安定性	繰返し可能回数	70℃保存性
	Ag at%	Ge at%	In at%	Sb at%	Te at%	N <sub>2</sub> at%						
実施例1	0.5	0	7.5	66	26	—	10	0.2	8	○	1500	○
実施例2	0.5	2	7.5	66	24	—	10	0.2	8	○	5000	○
実施例3	0.5	0	7.5	66	26	0.5	9	0.2	8	○	3000	◎
比較例1	5		9	60	26	—	7.5	0.2	8	△	10	×

#### 【0034】

【発明の効果】請求項1の、SbTeを必須元素とし、SbTeに対して少なくとも1種類以上の元素および元素Xを組み合わせて添加してなるXaSb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>の組成式の変化する光記録層において転移線速範囲8m/s以上30m/s以下の範囲としたことによって、1.2m/s以上30m/s以下の記録線速範囲において良好な記録特性が実現される。

【0035】請求項2の、XaSb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>のSb及びTeの組成比x/(x+y)が原子比で0.50-0.90としたことにより、オーバーライト特性に優れた高線速に対応する記録媒体が得られる。

【0036】請求項3の上記添加元素の含有量aは(Sb+Te)に対して原子比で0.15以下でとしたことにより再生光安定性など信頼性に優れた光記録媒体が得られる。

【0037】請求項4の、XがAg、Au、Cu、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、Bi、La、Ce、Gd、Tb、のうちから選ばれる1元素あるいは複数の組み合わせにより請求項1の転移線速範囲が実現できる。

【0038】請求項5の、上記添加元素を2種以上添加する場合、添加元素のうちNを添加の必須元素とすることにより保存信頼性の高い高線速対応の光記録媒体が得られる。

\*一ボネート基板上にスパッタ法により成膜した光記録媒体について、その特性を4.7GBDVD-ROMの2倍速以上である8m/sの記録線速において評価した結果、表1に示す様な良好な特性が得られた。

#### 【0030】実施例2

実施例1に対し記録層組成を表1のように変更した記録媒体を評価した結果、ほぼ実施例1と同等の結果を得た。記録層組成以外は実施例1と同じである。

#### 【0031】実施例3

10 実施例1と同じ組成の記録層の成膜時に窒素を約3%としたアルゴン窒素混合ガスを用いて形成した例である。記録層組成以外は実施例1と同じである。実施例に比較して保存信頼性が向上した。

#### 【0032】比較例1

記録層の組成比を変え、転移線速を記録線速以下にした記録層を用いた例である。他の構成は実施例1と同じである。この場合には、オーバーライト特性が実施例より悪い結果となり、本発明の記録層組成の効果が確認された。

#### 【0033】

#### 【表1】

【0039】請求項6の、上記記録媒体の転移線速範囲は最高記録線速の1倍から1.5倍の範囲に設定することによって記録特性に優れた光記録媒体が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の、レーザーのCW照射によるSbTeの反射率変化を示す説明図である。

【図2】本発明でSbTeへAg、Ge、Sn、In、5%添加による反射率変化を示す説明図である。

【図3】本発明の記録媒体への転移線速と記録線速の関係を示す説明図である。

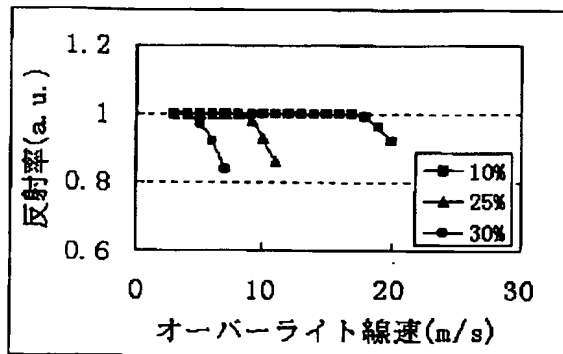
【図4】本発明のSbTeのTe25%で繰返し記録特性が良いことを示す説明図である。

【図5】本発明の光記録媒体の層構成を示す断面図である。

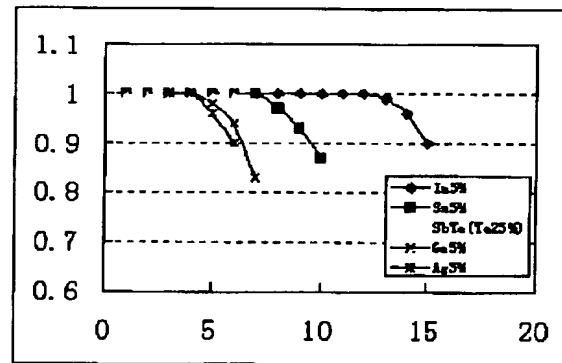
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部保護層
- 3 記録層
- 4 上部保護層
- 5 反射放熱層
- 6 環境保護層

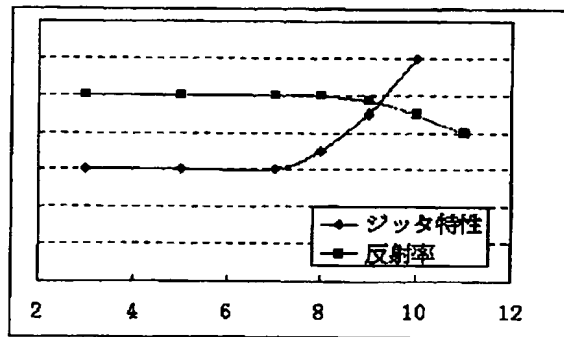
【図1】



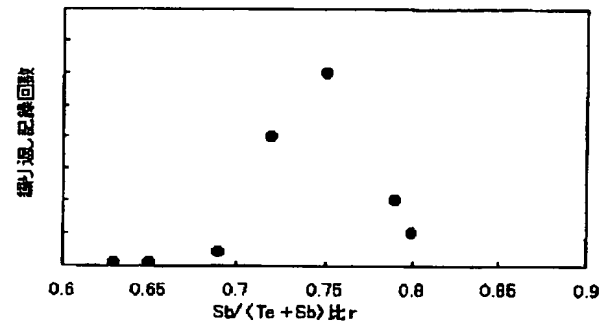
【図2】



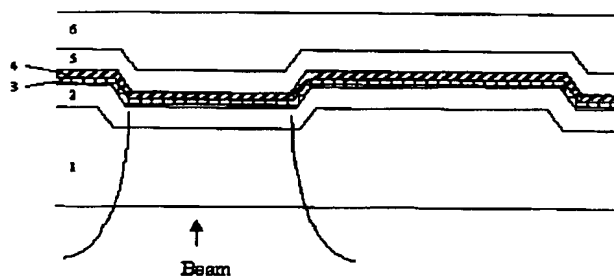
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 譲原 肇  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 鈴木 栄子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 小名木 伸晃  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 田代 浩子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(6)

特開2002-245663

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA31 EA32  
EA40 FA01 FB04 FB05 FB06  
FB07 FB09 FB10 FB12 FB17  
FB19 FB20 FB21 FB24 FB30  
5D029 JA01 JB18 JB35 JC02  
5D090 AA01 BB05 CC01 CC02 DD01  
EE05 FF21